

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49571

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

J1017 U.S. PTO
10/042254
01/11/02

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/599
35/584

C 0 4 B 35/58

3 0 2 N
1 0 2 D

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-220651

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月31日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 松原 桂

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 浦島 和浩

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 窒化珪素質焼結体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大がかりな装置を必要とせず焼成費用が安価で、一度の焼成で所望の形状で高強度の窒化珪素質焼結体を製造することができる窒化珪素質焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 8 w t %のY b₂O₃粉末と、3 w t %のM g O粉末と、0. 5 w t %のA l₂O₃粉末と88. 5 w t %のS i₃N₄原料粉末から成る圧粉体を、1 気圧

(0. 1 M P a) の窒素雰囲気下で昇温して1500℃で1時間保持し、その後雰囲気を75気圧(7. 5 M P a) に昇圧して1500℃で4時間保持して焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】窒化珪素及び Y b サイアロンのうちの 1 種以上の多結晶粒子と Y b - M g - A l - S i - O - N の非晶質相とから実質的に成る焼結体であって、前記焼結体中の Y b 量が Y b₂O₃換算で 4 ~ 1 0 w t %、M g 量が M g O 換算で 2 ~ 5 w t %、A l 量が A l₂O₃換算で 0 . 5 ~ 4 w t % であり、A l₂O₃/M g O 重量比が 1 以下であることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【請求項 2】前記焼結体の残留 α 率が 5 ~ 3 5 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 3】S i₃N₄原料粉末、Y b₂O₃粉末、M g 化合物粉末及び A l 化合物粉末から成る圧粉体を前記圧粉体に対して不活性な雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、

前記焼成工程は、前記圧粉体を 1 ~ 2 気圧 (0 . 1 ~ 0 . 2 M P a) の雰囲気下で昇温して 1 4 0 0 ~ 1 6 0 0 ° C で実質的に開気孔が残らないようになるまで保持する第一ステージと、前記第一ステージの後に雰囲気圧力を 3 0 気圧 (3 M P a) 以上に昇圧して、前記第一ステージを経た圧粉体を 1 4 0 0 ~ 1 6 0 0 ° C で焼結体の残留 α 率が 5 ~ 3 5 % に達するまで保持する第二ステージを含むことを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 4】前記第一ステージにおいて 1 4 0 0 ~ 1 6 0 0 ° C で 0 . 5 ~ 2 時間、前記第二ステージにおいて 1 4 0 0 ~ 1 6 0 0 ° C で 2 ~ 5 時間夫々保持することを特徴とする請求項 3 に記載の窒化珪素質焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベアリングボールなどの耐摩耗部材、タペットシムなどのエンジン部材及び製鉄ラインにおける塑性加工用治具等に好適な強度特性に優れた窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】窒化珪素焼結体は、機械的特性、耐熱性及び耐食性等に優れているため、様々な構造部材への適用が試みられている。しかしながら、金属材料と比較すると、未だ強度や靱性が低く、窒化珪素材料が幅広く利用されるに至っていない。この為、強度向上に対しては様々な検討が成されてきた。

【0 0 0 3】窒化珪素焼結体の強度は、主に残留気孔及び微構造によって左右されることが知られている。そこで、従来、高強度焼結体を得るためには、ホットプレス焼結や熱間静水圧加圧 (H I P) 焼結といった高圧力下で行う焼成法を用い、残留気孔が無く微細な組織を有する焼結体を製造している。

【0 0 0 4】例えば、特開平 1 - 2 4 2 4 6 7 号公報では、成形体にガラス被覆を施して H I P 焼結することにより機械的特性に優れた高密度窒化珪素焼結体を得てい

る。また、特開平 5 - 7 0 2 3 3 号公報では、焼結助剤組成範囲を限定して 1 3 0 0 ~ 1 7 0 0 ° C という低温で一次焼結を行った後、8 0 気圧 (8 M P a) 以上の高圧下で二次焼結により緻密化させて、高強度焼結体を製造している。更に、特開平 4 - 2 3 1 3 8 1 号公報では、S i C と複合化することにより S i₃N₄ 粒子の粒成長を抑制し、高強度を得ている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来、窒化珪素焼結体においては、主として焼結助剤組成、添加物及び焼結方法などを検討することにより、高強度化が達成されている。しかしながら、焼結方法としては、いずれもホットプレスあるいは H I P 焼結などの加圧条件下により行っているため、次のような欠点がある。即ち、ホットプレスは一軸加圧であるため複雑形状の焼結を行うことは不可能であり、また、H I P 焼結は大がかりな装置を必要とするため焼成費用が嵩むといった欠点がある。

【0 0 0 6】また、H I P 焼結より低い圧力で行うガス圧焼結により高強度焼結体を作製している例もあるが、ガス圧焼結の前に開気孔が消滅する程度に予備焼結する必要がある、都合二度の焼成を行わなければならないという欠点がある。

【0 0 0 7】本発明は、上記従来技術の欠点を解消した高強度の窒化珪素質焼結体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術の状況を鑑み、焼結助剤組成を検討したところ、特定組成の焼結助剤を用いることにより、1 回のガス圧焼結により緻密で高強度な窒化珪素焼結体を得ることが可能であるということを見出し、本発明を完成するに至った。より詳細には、以下の知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0 0 0 9】通常、高強度窒化珪素焼結体を開発する場合、微細組織を得るために、より低温での液相生成が可能な焼結助剤組成をまず探索する。また、焼結法としては、開気孔が無くなるまで、即ち理論密度比で 9 5 % 程度まで一次焼結を行った後、強度低下の要因となる残留気孔を完全に除去するため、二次焼結として H I P 処理を施している。

【0 0 1 0】しかしながら、このようにして得られた焼結体であっても非常に低強度を示すものが時としてみられる。この原因について調査した結果、組織がいかに微細であっても、窒化珪素粒子のほとんどが等軸晶であると低強度となってしまうことがわかった。これは、理論的には、このような組織であっても微細であれば高強度化するはずであるが、実際には、クラックディフレクションの効果が得られないため靱性が低下し、焼結体中不可避に存在する欠陥から、低応力で破壊してしまうもの

と考えられた。そこで本発明者は、靱性を向上させるべく粒子を針状化することを念頭に置き、焼結助剤組成の探索及び焼結条件の検討を行って本発明を完成するに至ったのである。

【0011】本発明によれば、次の窒化珪素質焼結体及び窒化珪素質焼結体の製造方法により上記目的を達成することができる。即ち、上記課題を解決するための請求項1の発明は、窒化珪素及びYb-Si-Al-O-Nの非晶質相とから実質的に成る焼結体であって、前記焼結体中のYb量がYb₂O₃換算で4～10wt%、Mg量がMgO換算で2～5wt%、Al量がAl₂O₃換算で0.5～4wt%であり、Al₂O₃/MgO重量比が1以下であることを特徴とする窒化珪素質焼結体を要旨とする。請求項2の発明は、前記焼結体の残留α率が5～35%であることを特徴とする請求項1に記載の窒化珪素質焼結体を要旨とする。

【0012】請求項3の発明は、Si₃N₄原料粉末、Yb₂O₃粉末、Mg化合物粉末及びAl化合物粉末から成る圧粉体を前記圧粉体に対して不活性な雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、前記焼成工程は、前記圧粉体を1～2気圧(atm)(0.1～0.2MPa)の雰囲気下で昇温して1400～1600℃で実質的に開気孔が残らないようになるまで保持する第一ステージと、前記第一ステージの後に雰囲気圧力を30気圧(atm)

(3MPa)以上に昇圧して、前記第一ステージを経た圧粉体を1400～1600℃で焼結体の残留α率が5～35%に達するまで保持する第二ステージを含むことを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法を要旨とする。請求項4の発明は、前記第一ステージにおいて1400～1600℃で0.5～2時間、前記第二ステージにおいて1400～1600℃で2～5時間夫々保持することを特徴とする請求項3に記載の窒化珪素質焼結体の製造方法を要旨とする。なお、本発明において数値範囲の記載は、両端値のみならず、その中に含まれる全ての任意の中間値を含むものとする。また、wt%は、重量%のことである。

【0013】

【発明の実施の形態】

〔窒化珪素質焼結体〕本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素及びYb-Si-Al-O-Nの非晶質相とから実質的に成る焼結体である。

【0014】ここで、窒化珪素及びYb-Si-Al-O-Nの非晶質相とから実質的に成る焼結体とは、この焼結体のX線回折測定を行った場合に、スペクトルがα型窒化珪素、β型窒化珪素、α'型サイアロン及びβ'型サイアロンのうちの1種以上で説明され(即ち、α型窒化珪素、β型窒化珪素、α'型サイアロン及びβ'型サイアロンのうちの1種以上のピークを含み)、その粒界相については、窒化珪素あるいはサイアロンの最強ピークに対し10%を越えるスペクトルが存在しないことを意味する。尚、粒界相をこのような非晶質に限定したのは、結晶相を生成するとこれが起点となって低強度で破壊してしまうことがあるからである。

【0015】故に、粒界相は非晶質であることが望ましいが、Yb、Mg、Al、Si、O及びNの元素のうち2種類以上からなる結晶相が、粒界相に極微量だけ析出した場合も本発明の窒化珪素質焼結体に含まれる。

【0016】本発明の窒化珪素質焼結体は、好ましくは、残留α率が5～35%(より好ましくは10～30%、さらに好ましくは15～25%)である。前記焼結体の残留α率を5～35%としたのは、同様に緻密体であっても、残留α率が5%よりも低すぎると粗大なβ粒子から成る組織となり、強度が低下する傾向があるからである。また、逆に35%よりも高すぎると針状のβ粒子が少ないために、クラックディフレクションの効果が得られず、靱性が低下する傾向があるからである。

【0017】ここで、窒化珪素質焼結体の残留α率とは、冷却後の窒化珪素質焼結体におけるα相(α型窒化珪素の相)の存在率を意味する。例えば、焼結体の残留α率が5～35%であるとは、以下のことを意味する。即ち、通常用いられるα型窒化珪素原料粉末に焼結助剤を添加して焼成した場合、昇温途中及び温度保持の最中に高温相のβ型に相転移するが、冷却後の焼結体においてα相が、未だ5～35%存在していることを示している。

【0018】また、この残留α率R_αは、α-Si₃N₄あるいはα'型サイアロンの指数(hkl)のX線回折強度をα(hkl)として示し、β-Si₃N₄あるいはβ'型サイアロンの指数(hkl)のX線回折強度をβ(hkl)として示すと、X線回折により以下の様に定義される。

【0019】

【数1】

$$R_{\alpha} = \frac{\alpha(102) + \alpha(201)}{\alpha(102) + \alpha(201) + \beta(101) + \beta(201)} \times 100$$

【0020】本発明の窒化珪素質焼結体は、焼結体中のYb量がYb₂O₃換算で4～10wt%(より好ましくは5～9wt%、さらに好ましくは6～8wt%)、M

g量がMgO換算で2～5wt%(より好ましくは2～4wt%、さらに好ましくは2.5～3.5wt%)、Al量がAl₂O₃換算で0.5～4wt%(より好まし

くは0.5～3wt%、さらに好ましくは1～2wt%）であり、 Al_2O_3/MgO 重量比が1以下（より好ましくは0.15～1、さらに好ましくは0.3～0.7）である。

【0021】本発明の窒化珪素質焼結体の強度は、三点曲げ強度（JIS R 1601）で好ましくは1400MPa以上（より好ましくは1450MPa以上、さらに好ましくは1500MPa以上）である。また、本発明の窒化珪素質焼結体の靱性は、JIS R 1607に従うIF法による測定法で好ましくは5MPa・m^{1/2}以上（より好ましくは5.5MPa・m^{1/2}以上、さらに好ましくは6MPa・m^{1/2}以上）である。本発明の窒化珪素質焼結体の密度は、アルキメデス法により測定し混合則で計算した理論密度に対する比で好ましくは98%以上（より好ましくは99%以上、さらに好ましくは99.5%以上）である。

【0022】本発明の窒化珪素質焼結体は、好ましくは、 Si_3N_4 原料粉末、 Yb_2O_3 粉末、 MgO 及び Al_2O_3 粉末を混合成形して圧粉体とした後、1～2気圧（0.1～0.2MPa）の窒素雰囲気下で昇温して1400～1600℃、好ましくは1450～1550℃で0.5～2時間保持し、雰囲気を30気圧（3MPa）以上、好ましくは50気圧（5MPa）以上100気圧（10MPa）以下に昇圧して2～5時間保持することにより得ることができる。

【0023】〔窒化珪素質焼結体の製造方法〕本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、 Si_3N_4 原料粉末、 Yb_2O_3 粉末、 Mg 化合物粉末及び Al 化合物粉末から成る圧粉体を前記圧粉体に対して不活性な雰囲気下で焼成する焼成工程を含む。前記圧粉体に対して不活性な雰囲気として、好ましくは窒素雰囲気を用いる。

【0024】〔圧粉体〕前記圧粉体は、好ましくは、 Yb_2O_3 粉末を4～10wt%（より好ましくは5～9wt%、さらに好ましくは6～8wt%）、 Mg 化合物粉末を2～5wt%（より好ましくは2～4wt%、さらに好ましくは2.5～3.5wt%）、 Al 化合物粉末を0.5～4wt%（より好ましくは0.5～3wt%、さらに好ましくは1～2wt%）含有し、残りの部分が Si_3N_4 原料粉末から成るものにする。前記圧粉体における Si_3N_4 原料粉末の含有率は、好ましくは85～95wt%（より好ましくは88～92wt%、さらに好ましくは89～91wt%）である。

【0025】 Si_3N_4 原料粉末としては、好ましくは α 型窒化珪素を用いる。 Yb_2O_3 粉末としては、 Yb_2O_3 の組成のものであれば結晶の種類等にかかわらずいずれのものでも用いることができるが、できるだけ微細な粉末を用いるのが好ましい。 Mg 化合物粉末としては、 MgO 粉末の他、塩基性炭酸マグネシウム $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 粉末を、 Al 化合物粉末としては、 Al_2O_3 粉末の他 AlN 等を使用することが可能で

ある。

【0026】焼結助剤として、数ある希土類酸化物の中から Yb_2O_3 粉末を選択した理由は、この元素が最も焼結体組織の針状化に寄与するからである。また、 MgO 粉末については、低温での液相生成を促進する効果があり、アスペクト比の高い窒化珪素粒子が形成される。更に、 Al_2O_3 粉末については、窒化珪素粒子内に置換固溶し、無用な粒成長を抑制する効果があることから、焼結体組織全体の微細化に有効である。

【0027】前記圧粉体における好ましい Yb_2O_3 粉末含有率を4～10wt%としたのは、4wt%未満の場合には焼結性が低下する傾向があり、10wt%を越えるとメリライト型結晶相を粒界に多量に生じ、強度が低下してしまう傾向があるからである。

【0028】前記圧粉体における好ましい Mg 化合物粉末（好ましくは MgO 粉末）含有率は2～5wt%である。この含有率が2wt%未満の場合には焼結性が低下する傾向があり、5wt%を越えると Mg 成分が粒界相に偏析し、強度が低下する傾向があるからである。

【0029】前記圧粉体における好ましい Al 化合物粉末（好ましくは Al_2O_3 粉末）含有率は0.5～4wt%である。この含有率が0.5wt%未満の場合には粒成長を抑制する効果が不十分である傾向があり、一方、4wt%を越える場合については、窒化珪素粒子と粒界ガラス相の界面接合強度が強固になるため、粒内破壊が増加してクラックディフレクションが生じず、靱性の低下を生じてしまう傾向があるからである。

【0030】更に、前記圧粉体における好ましい Al_2O_3/MgO 重量比は1以下であり、そのようにしたのは、 MgO は Al_2O_3 とは逆に窒化珪素粒子と粒界ガラス相の界面接合強度を弱くするような効果があり、粒界破壊を生じさせるためには MgO 添加量は Al_2O_3 添加量より常に同量以上であることが好ましいからである。

【0031】 Si_3N_4 原料粉末の平均粒径は、好ましくは0.3～1 μm である。 Yb_2O_3 粉末の平均粒径は、好ましくは0.5～3 μm である。 Mg 化合物粉末の平均粒径は、好ましくは0.01～1 μm である。 Al 化合物粉末の平均粒径は、好ましくは0.5～3 μm である。

【0032】前記圧粉体として、好ましくは、等方的に加圧されて得られた等方加圧圧粉体を用いる。等方的に加圧するための手段としては、例えば湿式法静水圧プレスあるいは乾式法静水圧プレス等がある。加圧する際の圧力は、好ましくは100MPa以上にする。前記圧粉体の密度は、好ましくは理論密度の50%以上にする。

【0033】〔圧粉体の焼成工程〕前記焼成工程は、次の第一ステージと第二ステージを含む。

【0034】〔第一ステージ〕即ち、第一ステージは、前記圧粉体を1～2気圧（0.1～0.2MPa）（好ましくは1～1.5気圧（0.1～0.15MPa））

の雰囲気下で昇温して（好ましくは20～100℃の非加熱時の雰囲気温度から1400～1600℃まで昇温して）、1400～1600℃（好ましくは1450～1550℃、より好ましくは1480～1520℃）の焼結温度で0.5～2時間（好ましくは0.5～1.5時間）保持するステージ（1400～1600℃での保持圧力1～2気圧（0.1～0.2MPa））である。

【0035】ここで、昇温時の圧力を1～2気圧としたのは、圧力が1気圧（0.1MPa）よりも低いと揮発により焼結体の表面が肌荒れを起こし、また圧力が2気圧（0.2MPa）よりも高くなると緻密化を阻害するためである。

【0036】第一ステージの焼結温度に関しては、1400℃よりも低温になると助剤組成により多少異なるが緻密化しないか、たとえ緻密化しても残留 α 率が35%より高くなってしまう。一方、1600℃よりも高温になると、逆に残留 α 率が5%より低くなってしまう。

【0037】第一ステージの雰囲気は、前記圧粉体に対して不活性な雰囲気、好ましくは窒素雰囲気にする。また、非加熱時の雰囲気温度から1400～1600℃まで昇温する際の昇温速度は、好ましくは1～15℃/分（より好ましくは5～10℃/分）にする。

【0038】第一ステージの1400～1600℃での保持時間については、基本的には温度に依存して定められ、より低温程長時間を要する傾向があり、実質的に開気孔が残らないよう定める。平均的に言うと、0.5時間よりも短すぎると焼結が進まず開気孔が残ってしまうため、この後の第二ステージで昇圧したときに第二ステージで加える圧力の効果が得られない傾向がある。また、2時間を越えると窒化珪素粒子が粒成長してしまうため、第二ステージで昇圧した際に残留気孔を完全に潰すことが困難となる傾向がある。

【0039】〔第二ステージ〕また、第二ステージは、前記第一ステージの後に引き続いて行うステージであり、雰囲気圧力を30気圧（3MPa）以上（好ましくは50気圧（5MPa）以上100気圧（10MPa）以下）に昇圧して（好ましくは、前記第一ステージにおける1400～1600℃での保持温度における雰囲気圧力から30気圧（3MPa）以上に昇圧して）、前記

第一ステージを経た圧粉体（半焼成体）を1400～1600℃（好ましくは1450～1550℃、より好ましくは1480～1520℃）の焼結温度で2～5時間（好ましくは3～4時間）保持するステージである。

【0040】最終的に圧力を30気圧（3MPa）以上としたのは、これより低圧だと残留気孔を消去しきれないためである。更に、圧力は高いほど気孔は消去されるが、焼成コストを考慮すれば100気圧（10MPa）までで十分である。

【0041】第二ステージの保持時間（1400～1600℃での保持時間）については、2時間よりも短すぎると針状組織が発達せず、5時間よりも長すぎると残留 α 率が低くなって好ましくないことになる。

【0042】第二ステージの雰囲気は、前記圧粉体に対して不活性な雰囲気、好ましくは窒素雰囲気にする。前記第一ステージにおける1400～1600℃での保持温度における雰囲気圧力から30気圧（3MPa）以上に昇圧する際の昇圧速度は、好ましくは0.1～2MPa/分（より好ましくは0.5～1MPa/分）にする。

【0043】第二ステージの焼結温度に関しては、1400℃よりも低温になると助剤組成により多少異なるが緻密化しないか、たとえ緻密化しても残留 α 率が35%より高くなってしまう。一方、1600℃よりも高温になると、逆に残留 α 率が5%より低くなってしまう。

【0044】

【実施例】

〔実施例1〕平均粒径0.6 μ m、 α 率97%のSi₃N₄粉末に、平均粒径1.2 μ mのYb₂O₃粉末、平均粒径0.05 μ mのMgO粉末及び平均粒径1.0 μ mのAl₂O₃粉末の各粉末を表1に示した組成で配合し、窒化珪素製の球石を使用してエタノール中で湿式混合後に湯煎乾燥して得られた粉末を55×55×25mmに2ton/cm²（200MPa）の圧力で静水圧プレス成形し、1気圧（0.1MPa）－1500℃－1h／75気圧（7.5MPa）－1500℃－4hで焼成した。

【0045】

【表1】

試料 No	組成 (wt%)				Al ₂ O ₃ /MgO比	
	Si ₃ N ₄	Yb ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃		
実施例	1	88.5	8.0	3.0	0.5	0.17
	2	88.0	7.0	3.0	1.0	0.33
	3	86.0	5.0	5.0	4.0	0.80
	4	88.0	8.0	2.0	2.0	1.00
	5	86.0	10.0	3.0	1.0	0.33
	6	90.0	4.0	3.0	2.0	0.67
	7	89.5	6.0	4.0	0.5	0.13
比較例	8	92.0	6.0	1.0	1.0	1.00
	9	84.0	8.0	3.0	5.0	1.67
	10	86.0	7.0	6.0	1.0	0.17
	11	89.0	4.0	3.0	4.0	1.33
	12	85.0	11.0	3.0	1.0	0.33

【0046】得られた焼結体の密度、残留 α 率、粒界相の状態、強度及び靱性を表2に示す。ここで、焼結体の密度は、アルキメデス法により測定し混合則で計算した理論密度に対する比で表した。残留 α 率は、前述のようにX線回折のピーク強度から計算式を用いて算出した。強度は、焼結体加工装置によりJIS試験片を作製し、JIS R 1601に従う三点曲げ強度により測定した。靱性は、JIS R 1607に従うIF法により測

定した。尚、粒界相の状態については、焼結体のX線回折測定を行い窒化珪素あるいはYbサイアロンの最強ピークに対して、10%以下のスペクトルしか存在しない場合は非晶質、10%以上のスペクトルが存在する場合は、その結晶相名を記載した。

【0047】

【表2】

	試料 No	焼結体密度 (%)	残留 α 率 (%)	粒界相の状態	JIS三点曲げ強度 (MPa)	靱性 (MPa \cdot m ^{1/2})
実施例	1	99.4	15	非晶質	1590	6.3
	2	99.2	22	↑	1600	6.1
	3	98.0	33	↑	1450	5.4
	4	98.7	29	↑	1540	6.0
	5	99.5	17	↑	1560	5.6
	6	99.0	24	↑	1500	6.2
	7	99.7	10	↑	1650	6.7
比較例	8	96.5	38	メリライト	1250	5.4
	9	98.5	30	非晶質	1220	5.0
	10	99.3	9	↑	1130	6.2
	11	98.0	25	↑	1320	5.1
	12	99.1	16	メリライト	1370	5.8

【0048】表2から明らかなように、本発明の組成に属する焼結体によれば1回のみの焼結で1400MPa以上の高強度が得られる。比較例8では、MgO添加量が1wt%と少ないため焼結後の密度が低く、低強度である。また、比較例9及び11においてはAl₂O₃の添加量が多いこと、及びAl₂O₃/MgO比(重量比)が高いことから靱性が低く、強度が低い。比較例10では、MgO添加量が多いためにMgの偏析が生じ、これ

を起点として低応力で破壊している。比較例12では、Yb₂O₃添加量が多いため、メリライト型の結晶相(Yb₂Si₃O₃N₄)を粒界に生成し、低強度を示している。

【0049】[実施例2] 平均粒径0.6 μ m、 α 率97%のSi₃N₄粉末に、平均粒径1.2 μ mのYb₂O₃粉末、平均粒径0.05 μ mの塩基性炭酸マグネシウム4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O粉末及び平均粒

径1.0 μm の Al_2O_3 粉末の各粉末を重量基準で、8% Si_3N_4 —8% Yb_2O_3 —7.2% $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3% MgO 換算)—1% Al_2O_3 組成に配合し、窒化珪素ボールミルを使用して水中で混合し、スプレー乾燥した。この粉末を $55 \times 55 \times$

30mmに2ton/ cm^2 (200MPa)の圧力で静水圧プレス成形し、表3に示す焼結条件により焼成した。

【0050】

【表3】

試料 No	焼結条件						
	第Ⅰステージ			第Ⅱステージ			
	圧力(atm)	温度(℃)	時間(h)	圧力(atm)	温度(℃)	時間(h)	
実施例	13	1.1	1500	1	75	1500	4
	14	1.5	1400	2	30	1500	3
	15	2	1550	0.5	50	1550	2
	16	1	1600	0.5	100	1600	2
	17	1.2	1400	1	100	1400	5
比較例	18	3.5	1520	1	75	1520	3
	19	1	1470	2	10	1470	4
	20	2	1550	3	100	1550	5
	21	1	1650	0.5	30	1650	2

【0051】得られた焼結体の密度、残留 α 率、強度及び靱性を表4に示す。ここで、焼結体の密度は、アルキメデス法により測定し混合則で計算した理論密度に対する比で表した。残留 α 率は、前述のようにX線回折のピーク強度から計算式を用いて算出した。強度は、焼結体

加工装置によりJIS試験片を作製し、JIS R1601に従う三点曲げ強度により測定した。靱性は、JIS R1607に従うIF法により測定した。

【0052】

【表4】

	試料 No	焼結体密度 (%)	残留α率 (%)	粒界相の状態	JIS三点曲げ強度 (MPa)	靱性 (MPa・m ^{1/2})
実施例	13	99.6	20	非晶質	1670	6.0
	14	99.1	23	↑	1430	5.8
	15	99.4	18	↑	1600	6.2
	16	99.5	15	↑	1520	6.7
	17	98.6	32	↑	1460	5.2
比較例	18	96.5	17	非晶質	1180	5.5
	19	97.2	25	↑	1270	5.8
	20	99.3	11	↑	1300	6.1
	21	99.4	3	↑	1150	6.3

【0053】表4から明らかなように、本発明の製造方法によれば高強度焼結体を得ることが可能である。なお、比較例18では、第Iステージすなわち昇温過程の雰囲気圧力が高いため、比較例19では、第IIステージの圧力が10気圧(1MPa)と低いため、いずれも緻密化の度合いが低く、低強度となっている。比較例20では、第Iステージの保持時間が長すぎるため、比較例21では焼結温度が高すぎるため、いずれも粗大粒子が生成し強度を低下させている。

【0054】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、請求項1～2の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素及びYbサイアロンのうちの1種以上の多結晶粒子とYb—Mg—Al—Si—O—Nの非晶質相とから実質的に成る焼結体であって、前記焼結体中のYb量が Yb_2O_3 換算で4～10wt%、Mg量が MgO 換算で2～5wt%、Al量が Al_2O_3 換算で0.5～4wt%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 重量比が1以下であるので、次の基本的効果を奏することができる。

【0055】(1) 焼結体における微構造及び窒化珪素

粒子と粒界相の界面強度が改善されており、高強度である。

(2) また、一度の焼成で作製できるため、製造する際に焼成費用の削減が可能となり、低コストで製造することができるから安価である。請求項2の窒化珪素質焼結体は、上記基本的な効果がより顕著である。

【0056】請求項3～4の窒化珪素質焼結体の製造方法は、 Si_3N_4 原料粉末、 Yb_2O_3 粉末、 Mg 化合物粉末及び Al 化合物粉末から成る圧粉体を前記圧粉体に対して不活性な雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、前記焼成工程は、前記圧粉体を1～2気圧(0.1～0.2 MPa)の雰囲気下で昇温して1400～1600℃で

実質的に開気孔が残らないようになるまで保持する第一ステージと、前記第一ステージの後に雰囲気圧力を30気圧(3 MPa)以上に昇圧して、前記第一ステージを経た圧粉体を1400～1600℃で焼結体の残留 α 率が5～35%に達するまで保持する第二ステージを含むものであり、このような焼結条件の最適化により、所望の形状の上記本発明の窒化珪素質焼結体を、一度の焼成で製造することができるため、焼成費用の削減が可能となり、コストダウンを可能とするという基本的な効果を奏することができるものである。請求項4の窒化珪素質焼結体の製造方法は、上記基本的な効果が顕著である。